

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-106480  
 (43)Date of publication of application : 20.04.1999

(51)Int.CI. C08G 59/62  
 C08G 59/68  
 C08K 3/00  
 C08L 63/00

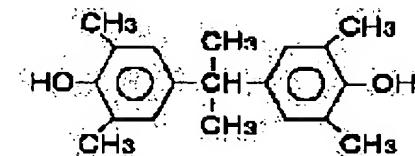
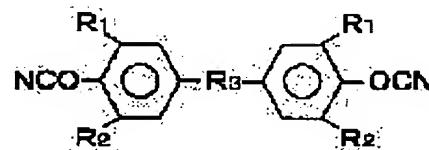
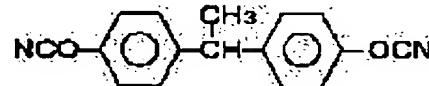
(21)Application number : 09-276756 (71)Applicant : SUMITOMO BAKELITE CO LTD  
 (22)Date of filing : 09.10.1997 (72)Inventor : WADA MASAHIRO  
 TAKEDA TOSHIRO

## (54) UNDERFILL MATERIAL FOR LIQUID INJECTION SEALING

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject material capable of developing excellent adhesive property, moisture resistance and low coefficient of thermal expansion, useful in the field of semiconductor, by mixing an epoxy resin with a specific cyanate ester mixture, a bisphenol compound, a metal complex catalyst and a spherical inorganic filler.

SOLUTION: This material is obtained by mixing (A) 100 pts.wt. of an epoxy resin liquid at a normal temperature with (B) 100-150 pts.wt. of a cyanate ester mixture prepared by compounding a compound of formula I (B1) with a compound of formula II (R1 and R2 are each H or a 1-10C alkyl and at least one is a 1-10C alkyl; R3 is a 1-10C alkylene) (B2) in the weight ratio of B1/(B1+B2) of 0.15-0.5, (C) 5-30 pts.wt. of a compound of formula III, (D) 0.3-2 pts.wt. of imidazole, (E) a metal complex catalyst and (F) a spherical inorganic filler (e.g. one having 0.5-12  $\mu\text{m}$  average particle diameter and  $\leq 70 \mu\text{m}$  maximum particle diameter).



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3283451

[Date of registration] 01.03.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(51) Int. C1. 6  
 C 0 8 G 59/62  
 59/68  
 C 0 8 K 3/00  
 C 0 8 L 63/00

識別記号

F I  
 C 0 8 G 59/62  
 59/68  
 C 0 8 K 3/00  
 C 0 8 L 63/00

C

審査請求 未請求 請求項の数 2

OL

(全6頁)

(21) 出願番号 特願平9-276756

(22) 出願日 平成9年(1997)10月9日

(71) 出願人 000002141  
 住友ベークライト株式会社  
 東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72) 発明者 和田 雅浩  
 東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友ベー  
 ークライト株式会社内  
 (72) 発明者 竹田 敏郎  
 東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友ベー  
 ークライト株式会社内

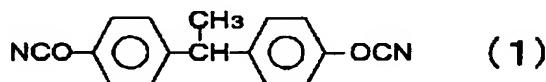
(54) 【発明の名称】液状注入封止アンダーフィル材

## (57) 【要約】

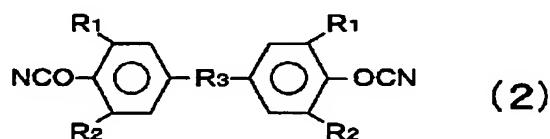
【課題】 高密着性、低 $\alpha$  1、且つ吸湿処理後の特性変化の小さい、すなわち高信頼性を有する液状注入封止アンダーフィル材を提供する。

【解決手段】 (A) 常温で液状のエポキシ樹脂100重量部、(B) 式(1)で示されるシアネートエステル(a重量部)及び式(2)で示されるシアネートエステル(b重量部)の合計100~150重量部(0.15≤a/(a+b)≤0.5)、(C)式(3)で示されるビスフェノール化合物5~30重量部、(D)イミダゾール0.3~2重量部、(E)金属錯体触媒、及び(F)球状無機フィラーを含有してなることを特徴とする液状注入封止アンダーフィル材。

## 【化1】

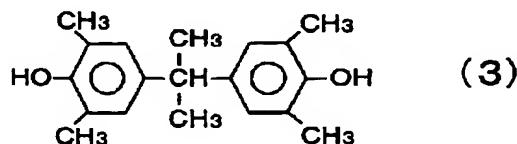


## 【化2】



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> : Hまたは炭素数10以下のアルキル基であり、かつ少なくとも一方はアルキル基である。  
 R<sub>3</sub> : 炭素数10以下のアルキレン基)

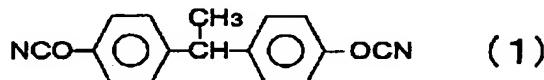
## 【化3】



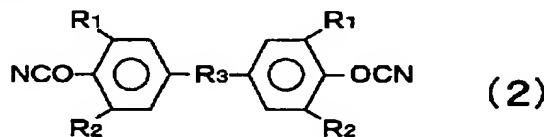
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 常温で液状のエポキシ樹脂100重量部、(B) 式(1)で示されるシアネートエステル(a重量部)及び式(2)で示されるシアネートエステル(b重量部)の合計100~150重量部(0.15≤a/(a+b)≤0.5)、(C)式(3)で示されるビスフェノール化合物5~30重量部、(D)イミダゾール0.3~2重量部、(E)金属錯体触媒、及び(F)球状無機フィラーを含有してなることを特徴とする液状注入封止アンダーフィル材。

## 【化1】



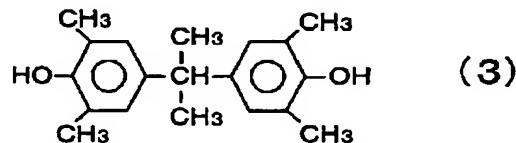
## 【化2】



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> : Hまたは炭素数10以下のアルキル基であり、かつ少なくとも一方はアルキル基である。

R<sub>3</sub> : 炭素数10以下のアルキレン基)

## 【化3】



【請求項2】 無機球状フィラーの平均粒径が0.5μmから12μm、かつ最大粒径が70μm以下である請求項1記載の液状注入封止アンダーフィル材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、耐湿性、耐熱衝撃性に優れた半導体の液状注入封止に用いられる液状注入封止アンダーフィル材に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 ICチップの高集積化、高密度化とICパッケージの小型化という要求からフリップチップ実装方式が登場した。同実装方式はこれまでのワイヤーボンディングによる接続ではなく、ICチップ表面とプリント基板とを半田バンプで接続することで小型、薄型化を可能としている。しかしチップ、プリント配線基盤、半田の熱膨張係数が異なるために冷熱衝撃試験時に熱ストレスが発生する。特にチップ中央から遠いコーナー近辺の半田バンプには局所的に熱ストレスが集中する。このため半田ボールにクラックが生じ、回路の作動信頼性は大きく低下する。

【0003】 そこで、熱ストレスを緩和する目的から液

状注入封止アンダーフィル材による封止が行われる。具体的にはチップとプリント配線基盤との隙間(スタンドギャップ: 30~150ミクロン)に液状注入封止アンダーフィル材を注入、硬化して、封止する方法が採られる。液状注入封止アンダーフィル材が前述の半田ボールへの熱ストレスを緩和、吸収するためには物理化学的特性として、

(1) 液状注入封止アンダーフィル材の低熱膨張係数(α1)を半田ボールにマッチさせること。

10 (2) ガラス転移点温度(以下T<sub>g</sub>という)を高いこと。すなわちα1の温度領域を広いこと。

(3) 液状注入封止アンダーフィル材チップもしくは液状注入封止アンダーフィル材ープリント配線基盤界面での密着性が良好なこと。

などが必要となる。これらの要件を満たす液状注入封止アンダーフィル材では、外部の温度変化に対してスタンドギャップ中の封止樹脂が半田と同様に膨張収縮し、且つ各界面は強固に結合されているために、熱ストレスがパッケージ全体に分散され、接続信頼性が保たれる。このほか、液状注入封止アンダーフィル材は外部環境からチップの回路面と半田ボールとを保護する役割も果たす。以上のようにフリップチップ実装の信頼性は液状注入封止アンダーフィル材に大きく依存する。

【0004】近年のフリップチップ実装の急速な普及に伴い、より信頼性の高い液状注入封止アンダーフィル材が望まれている(具体的にはJEDECレベル3、4などの条件で吸湿処理を行い温度サイクル試験並びにIRリフロー試験を行う)。しかしながら、現在実用レベルにある液状注入封止アンダーフィル材の多くは吸湿処理を施すと信頼性は著しく低下する、という欠点があつた。更に耐湿信頼性を獲得するには前述の(1)から(3)以外の特性として

(4) 以上の物性が吸湿処理によって、できる限り変化しないことが重要となる。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は従来の注入封止アンダーフィル材の上記の問題を解決するためになされたものであり、その目的とするところは高密着性、低α1、且つ吸湿処理後の特性変化の小さい、すなわち高信頼性を有する液状注入封止アンダーフィル材を提供するにある。

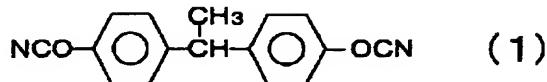
## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は(A)常温で液状のエポキシ樹脂100重量部、(B)式(1)で示されるシアネートエステル(a重量部)及び式(2)で示されるシアネートエステル(b重量部)の合計100~150重量部(0.15≤a/(a+b)≤0.5)、(C)式(3)で示されるビスフェノール化合物5~30重量部、(D)イミダゾール0.3~2重量部、(E)金属錯体触媒、及び(F)球状無機フィラーを含

有してなることを特徴とする液状注入封止アンダーフィル材であり、

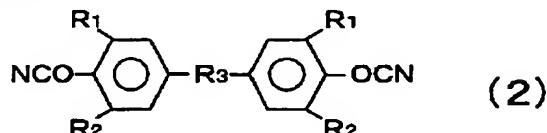
[0007]

【化 1】



[0008]

【化2】

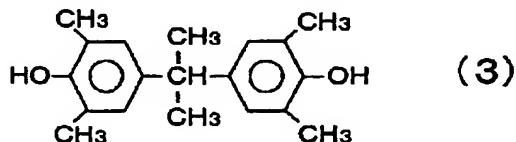


(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> : Hまたは炭素数10以下のアルキル基であり、かつ少なくとも一方はアルキル基である。)

R<sub>3</sub>: 炭素数10以下のアルキレン基)

[0009]

【化3】



【0010】また、無機球状フィラーの平均粒径が0.5  $\mu\text{m}$  から1.2  $\mu\text{m}$  、かつ最大粒径が7.0  $\mu\text{m}$  以下である前記の液状注入封止アンダーフィル材である。

【0011】本材料を用いることによりフリップチップ実装の信頼性および耐湿信頼性を大幅に向上させることができる。

[0012]

【発明の実施の形態】本発明に用いられる樹脂は、全樹脂中にはエポキシ樹脂(A)100重量部に対して、式(1)及び(2)に示すシアネートエステル樹脂(B)が100重量部から150重量部を含む。一般に1分子内に少なくとも2個以上のシアネート基を有する化合物は、金属錯体存在下、加熱することにより容易に3量化反応が起りT<sub>g</sub>の高い樹脂硬化物を与える。ここでエポキシ樹脂100重量部に対してシアネートエステル樹脂が100重量部以下では、吸湿後の密着性は高くなるがT<sub>g</sub>は低く、150重量部以上ではT<sub>g</sub>が高くなるものの吸湿後の密着性は低くなるので好ましくない。

【0013】エポキシ樹脂成分は25°Cにおける粘度が500Pa・s以下であることが好ましい。エポキシ樹脂成分の粘度が500Pa・sより高いと組成物の粘度が高くなり、フリップチップ実装型パッケージ中へのアンダーフィル材料を流動注入する際、気泡を巻き込んだり、コーナー端部への充填不良が発生し易くなり信頼性低下につながり、好ましくない。エポキシ樹脂の粘度測定には、室温で液状のエポキシ樹脂の場合、25°C

において東機産業（株）・製E型粘度計、ブルックフィールド粘度計で測定する。この要件を満たすエポキシ樹脂で有れば特に限定される物ではないが、例えばビスフェノールA、ビスフェノールF、フェノールノボラックとエピクロルヒドリンとの反応で得られるポリグリシルエーテルで常温で液状の物、ビニルシクロヘキセンジオキシド、ジシクロロペンタジエンオキシド、アリサイクリックジエポキシーアジペイドの様な脂環式エポキシ、1、6—ビス（2、3—エポキシプロポキシ）ナフタレンの様なナフタレン骨格エポキシ樹脂がある。これらは単独でも混合して用いても差し支えない。また、信頼性の優れた液状注入封止アンダーフィル材料を得るために、使用するエポキシ樹脂はNa<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>等のイオン性不純物はできるだけ少ないものが好ましい。

【0014】本発明に用いる成分(C)のビスフェノール化合物はテトラメチルビスフェノールAである。ビスフェノール化合物はエポキシ樹脂に対しては硬化剤として、シアネートエステル樹脂に対しては助触媒として作用するためエポキシ樹脂とシアネートエステルに容易に

20 溶解するフェノール類は常温でのポットライフが短くなる。従って、本発明に用いられるビスフェノール化合物融点が硬化温度付近か、あるいは常温でエポキシ樹脂とシアネート樹脂に対して難溶なものが好ましい。テトラメチルビスフェノールAはこの条件を満たしており、ポットライフを良好に維持したまま、耐湿密着性に優れた硬化物を与えるので、高信頼性のアンダーフィル材が得られる。テトラメチルビスフェノールAはエポキシ樹脂100重量部に対して5重量部から30重量部含む。ここでエポキシ樹脂100重量部に対して5重量部未満で

30 有れば吸湿後の密着性が低く、30重量部より多ければ  
ポットライフが短く、かつ粘度が増大しフリップチップ  
実装型パッケージ中への充填不良が発生し易くなり信頼  
性低下につながる。

チルーエチリデン)ビス[2-(1,1-ジメチルエチル)フェニレンシアネット]などがある。ここで全シアネットエステル中に含まれる式(2)に示すシアネットエステルが15重量%未満では吸湿後の密着性が低く、50重量%よりも多ければ粘度が増大し、充填性は低下する。又、冷凍保存時の結晶化を防止する目的から、これらのシアネットエステルを予め10から30重量%程度三量化させて配合しても良い。

【0016】本発明に用いられる成分(D)のイミダゾールは2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニル-4、5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾールなどがあるが、とくに限定されるものではなく、これらは単独でも混合して用いても差し支えない。イミダゾールはエポキシ樹脂100重量部に対して0.3重量部から2重量部含まれる。ここで、イミダゾールがエポキシ樹脂100重量部に対して0.3重量部未満で有れば硬化時間がかかり、2重量部以上で有ればポットライフが短く作業性が低下する。

【0017】本発明に用いられる成分(E)の金属錯体触媒には、例えばコバルト、亜鉛、鉄、銅、クロム、マンガン、ニッケル、チタンなどの金属ナフテン酸塩、アセチルアセトナート、又その誘導体の塩、各種カルボン酸塩アルコキシドなどの有機酸塩があり、単独でも混合して使用しても良い。

【0018】本発明に用いられる成分(F)の球状無機フィラーは、その平均粒径が0.5~12μm、最大粒径が70μm以下であることが好ましい。無機フィラーハ、窒化アルミ、アルミナ、シリカなどがあるが、熱放散性とコストの面からシリカ粒子が好ましく、低放射線性であればより好ましい。形状は球状、破碎状、フレーク状等があるが、フィラーの高充填化により線膨張係数の低減化が図られる為、球状が最も良い。球状無機フィラーの添加量は、全組成物に対して50~80重量%が望ましい。50重量%未満だと、上述の線膨張係数の低減効果は小さく、80重量%を越えると結果として得られる組成物の粘度が高くなり過ぎ、流動特性が悪化するため好ましくない。

【0018】液状注入封止アンダーフィル材料の流動特性はフィラーの粒度分布にも大きく依存する。一般に分布が広く、粒径の大きいフィラーほど、組成物の粘度が低く流動性がよい。しかし、低粘度化を目的に大きな粒径を含むフィラーを用いると、硬化中に粒径の大きなフィラーが沈降し、間隙中の線膨張係数が不均一となり、信頼性の面で好ましくない。また液状注入封止アンダーフィル材料は有機基板とチップ間の間隙(スタンドギャップ: 40~150μm)を流动する必要から、フィラー粒径はスタンドギャップよりも小さく無ければならず、より好ましくは最大粒径がスタンドギャップの5

0%程度かそれ以下が望ましい。逆に粒径が小さすぎると比表面積が増大、高粘度化するためフィラーの充填量を高くすることができない。以上の要件を満たすには平均粒径が0.5μmから12μm、且つ最大粒径が70μm以下のフィラーである必要がある。より好ましくは平均粒径が3~9μm、且つ最大粒径が25μm以下の粒度分布のフィラーを用いた方が良い。また、フィラーは請求項の範囲で有れば単独で用いても、混合して粒度分布に多峰性を持たせたものでも差し支えない。

【0019】本発明の液状注入封止アンダーフィル材料には、前記の必須成分の他に必要に応じて他の樹脂や反応を促進するための触媒、希釈剤、顔料、カップリング剤、難燃剤、レベリング剤、消泡剤等の添加物を用いても差し支えない。液状注入封止アンダーフィル材料は、例えば各成分、添加物等を三本ロール、二本熱ロール、真空混合機にて分散混練し、真空下脱泡処理して製造する。

#### 【0020】

【実施例】以下、実施例1~3、比較例1~8で具体的に本発明を説明する。表1及び表2に示した配合を秤量し、3本ロールにて混練・分散後、真空脱泡処理を行い液状注入封止アンダーフィル材料を作製した。作製した液状注入封止アンダーフィル材料につき、以下の試験を行った。

#### 【0021】[樹脂特性試験]

(1) 粘度測定: 25℃において東機産業(株)・製E型粘度計で初期粘度及び25℃24時間静置後の粘度を測定した。

(2) 密着性: 有機基板としてビスマレイミドートリアジン(BT)レジン製基板上にソルダーレジスト(太陽インキ社製PSR-4000/CA-40)を形成したものを、チップとして表面にポリイミド(住友ベークライト社CRC-6050)を塗布したもの(6x6x0.38mm角)を用いた。有機基板上に液状注入封止アンダーフィル材料を塗布し、シリコンチップをポリイミド塗布面とアンダーフィル材とが向き合う形で搭載し、150℃x120分で硬化し試験片とし、このものの240℃におけるダイシェア強度をDAGE製BT100にて測定した。また、同試験片を湿度85%温度85℃の吸湿処理を72時間施し、同様にダイシェア強度を測定し、吸湿処理後の密着性とした。

(3) Tg: 液状注入封止アンダーフィル材料を150℃x120分で硬化後、切削により5x5x10mmの試験片を得た。このものをセイコー製TMA/SS120を用いて圧縮荷重5g、-100℃から300℃の温度範囲を昇温速度10℃/分の条件で測定した。同測定により熱膨張係数も得たが、いずれの実施例、比較例の場合も24から26ppm/℃であった。

#### 【0022】パッケージを使用した信頼性試験

(4) 充填性試験: 80℃の熱盤上で液状注入封止アン

ダーフィル材料をフリップチップ実装パッケージに5分間注入させた後、120°C x 1時間 + 150°C x 1時間、オープン中で硬化して半導体パッケージを得た。超音波探傷機(以下、S A Tという)にて、パッケージ内部の充填性を確認した。

(5) T/Cサイクル試験：(4)で作製した半導体パッケージにT/C処理(-65°C/5分→150°C/5分 1000サイクル)を施して、S A Tおよび断面研磨後の顕微鏡観察にて半導体チップとプリント基板界面との剥離、クラックの有無を確認した。

(6) J E D E C レベル3処理：(4)で作製した半導体\*

\*パッケージにJ E D E C レベル3の吸湿処理(30°C 60% 168時間)を行った後、IRリフロー処理(240°C/20秒)を3回行い、S A Tにて半導体チップとプリント基板界面との剥離、クラックの有無を確認した。

【0023】信頼性評価に用いたフリップチップ実装パッケージの数はそれぞれ10個である。なお、チップの大きさは7 x 7 mm角 1.75 mm厚で、基板との間隙は60 μmである。

#### 10 【0024】

【表1】

	実施例			比較例		
	1	2	3	1	2	3
樹脂配合	シリカA(1)	全樹脂量に対して20重量%				
	シリカB(2)	全樹脂量に対して40重量%				
	液状エポキシ樹脂(3)	100	60	100	100	60
	1,6-エチス(2,3-エボキシアロキシ)ナフタレン		40			40
	トリアルキルスルホン酸A	10	10	10	10	10
	シアネットエスルA(4)	75	75	60	80	32
	シアネットエスルB(5)	50	50	40	120	48
	2-ケンデシルイミダゾール	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	エボキシ系シラカバリング剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	コアント(III)アセチルアセトナート	0.25	0.25	0.25	0.4	0.16
樹脂特性	初期粘度(ボイズ)	200	260	200	160	230
	粘度24時間後(ボイズ)	240	290	240	190	240
	密着性(kg/6x6mm)	10	11	9	13	9
	密着性(吸湿処理後)	10	10	8	4	8
	Tg(°C)	155	165	148	200	80
信頼性	充填性試験	良	良	良	良	良
	T/Cサイクル試験	良	良	良	良	良
	JEDECレベル3処理	良	良	良	不良	不良

#### 【0025】

(1) シリカA：溶融球状シリカで平均粒径7.9 μm、最大粒径40 μm

(2) シリカB：合成球状シリカで平均粒径0.3 μm、最大粒径4 μm

(3) 液状エポキシ樹脂A：ビスフェノールF型エポキシ樹脂(当量170)

(4) シアネットエスルA：化学式(1)で表されるシアネットエスル。

(5) シアネットエスルB：化学式(2)で表されるシアネットエスルで、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>はCH<sub>3</sub>、R<sub>3</sub>はCH<sub>2</sub>のもの

#### 【0026】

【表2】

		比較例				
		4	5	6	7	8
樹脂配合	シリカA(1)	全樹脂量に対して20重量%				
	シリカB(2)	全樹脂量に対して40重量%				
	液状エポキシ樹脂(3)	60	100	100	100	100
	1,6-ビス(2,3-エポキシプロピオキシ)ナフタレン	40				
	テトラメチルビスフェノールA	10	10	10	40	2
	シアネットエスチルA(4)	40	75	75	75	75
	シアネットエスチルB(5)	85	50	50	50	50
	2-ウレthaneイミダゾール	0.5	3.0	0.1	0.5	0.5
	エポキシ系シランカップリング剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	コバルト(III)アセチルセトナート	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
樹脂特性	初期粘度(ボイズ)	390	230	240	290	180
	粘度24時間経後(ボイズ)	400	240	580	370	190
	密着性(kg/6x6mm)	10	9	5	10	14
	密着性(吸湿処理後)	9	8	2	8	3
	Tg(℃)	150	130	155	150	135
信頼性	充填性試験	不良	不良	良	不良	良
	T/Cサイクル試験	不良	不良	良	不良	良
	JEDECレベル3処理	不良	不良	不良	不良	不良

【0027】比較例1はエポキシ樹脂量に対してシアネットエスチルが過剰なために、吸湿処理後の密着性は低く、信頼性は低い。比較例2はエポキシ樹脂量に対してシアネットエスチルが過少なために、密着性は良好なものTgが低く、T/Cサイクル試験、JEDECレベル3試験での信頼性は低い。比較例3は全シアネットエスチル樹脂量中のシアネットエスチルBが少ないために、吸湿処理後の密着性は低く、ひいては吸湿後の信頼性は低い。比較例4は全シアネットエスチル樹脂量中のシアネットエスチルBが過剰なために、高粘度で充填性が低く、そのため信頼性は低い。比較例5はエポキシ樹脂量に対してイミダゾールが過剰なためにポットライフが短く、試験中に粘度が上昇し充填性が悪化する。このようなポットライフの短さは実用上問題がある。比較例6はエポキシ樹脂量に対してイミダゾールが少ないために前

述の硬化条件では密着性が充分発現せず、信頼性は低い。比較例7はエポキシ樹脂量に対してテトラメチルビスフェノールAが過剰なためにテトラメチルビスフェノールAが破碎フィラー的に作用し、注入が不充分となり信頼性は低い。比較例8はエポキシ樹脂量に対してテトラメチルビスフェノールAが少ないために前述の硬化条件では吸湿後の密着性が発現せず、吸湿後の信頼性は低い。

#### 【0028】

30 【発明の効果】本発明の液状注入封止アンダーフィル材でフリップチップとプリント配線基盤との間隙を封止する事により冷熱サイクル試験、JEDECレベル3吸湿処理後のIRリフロー試験に耐えうる高信頼性のフリップチップ実装が可能となり、工業的メリットは大きい。